

⑤1

Int. Cl.:

C 08 g, 47/10

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 39 b5, 47/10

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 1 694 974

⑫

Aktenzeichen: P 16 94 974.9 (St 27031)

⑬

Anmeldetag: 21. Juni 1967

⑭

Offenlegungstag: 26. August 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von hochtemperaturbeständigen Preßmassen aus Phenylmethylpolysiloxanen mit besonderen mechanischen Eigenschaften

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Stenbeck, Gerhard, Dipl.-Chem., 6096 Raunheim

Vertreter: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Erfinder ist der Anmelder

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 25. 11. 1969

DT 1 694 974

P a t e n t a n m e l d u n g

Verfahren zur Herstellung von hochtemperaturbeständigen Preßmassen aus Phenylmethyldisiloxanen mit besonderen mechanischen Eigenschaften.

Seit einer Reihe von Jahren sind Preßmassen, bestehend aus Systemen auf der Basis von Phenylmethyldisiloxanen, Vernetzern und Füllstoffen, wie Kieselsäure und/oder Gasfasern, bekannt, die unter dem Einfluß von Wärme und Druck zu Formteilen mit wertvollen mechanischen und elektrischen Eigenschaften umsetzbar sind. Besonders wegen der hohen Dauerwärmeformbeständigkeit solcher aus diesen Massen hergestellter Formteile und den damit gleichzeitig verbundenen hervorragenden elektrischen Eigenschaften wurden diese bevorzugt zum Einbetten von Widerständen, Kondensatoren, Halbleiterelementen und anderen elektronischen Bauteilen eingesetzt. Ein Nachteil der bisher bekannten Preßmassen auf Phenylmethyldisiloxanbasis liegt einmal in der geringen Schlagzähigkeit und Biegefestigkeit und zum anderen in dem verhältnismäßig hohen Preßdruck, der zur Herstellung von Formteilen erforderlich ist, wenn nicht im Transfermolding-Verfahren gearbeitet werden kann.

Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Preßmassen aus Phenylmethyldisiloxanen, Vernetzern, wie Titansäureester, Alkylberaten oder Metallsalzen substituierter Phosphorsäureester sowie Füllstoffen und Trennmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplementärharz ein Phenolnovolak/Hexamethylentetramin-Gemisch in einer Alkohol/Keton- und/oder Toluol-Lösung verwendet wird. Aus dieser Mischung resultiert bei erfindungsgemäß angewendetem Mischungsverhältnis überraschenderweise ein Mischpolymerisat, das als Bindemittel den daraus hergestellten Preßmassen ohne nachteilige Beeinflussung der sonstigen physikalischen, mechanischen und elektrischen Daten eine stark verbesserte Schlagzähigkeit, Biegefestigkeit und erhöhte Wärmeformbeständigkeit verleiht.

109835/1265

BAD ORIGINAL - 2 -

- f -

2

Weiterhin läßt sich durch Auswahl des geeigneten Novolaks die Fließfähigkeit der Preßmasse so einstellen, daß bei der Formgebung mit so geringen Preßdrücken gearbeitet werden kann, wie es bei dem Einbetten empfindlicher elektronischer Bauteile wünschenswert ist. Weiterhin ergibt sich bei Preßmassen, hergestellt nach dem erfindungsgemäß beanspruchten Verfahren, ein erheblicher wirtschaftlicher Vorteil durch verminderte Kosten bei der Herstellung der Preßmasse.

Die Herstellung des als Bindemittel verwendeten Mischpolymerisats geschieht erfindungsgemäß derart, daß die Lösung des Phenylmethylsiloxans in Xylol/Butanol mit der Lösung des Phenolnovolak/Hexa-Gemisches in Alkohol/Keton-und/oder Toluol-Lösungsmittelgemisch, vorzugsweise Aethanol/Aceton, vermischt wird, die klare Lösung beider Harze mit Vernetzungskatalysator, Füllstoffen, Pigmenten und Gleitmitteln in geeigneten Rührgefäßen versetzt und zu einem homogenen Teig verarbeitet wird. Der Teig wird auf Horden ausgebreitet, ein bis zwei Stunden bei Temperaturen von 60 - 80°C einem Trockenprozeß unterworfen, bei dem in dem Maße der Austreibung der Lösungsmittel eine Vorkondensation des Bindemittels eintritt, die nach Trocknung durch Abkühlung unterbrochen wird und nach Mahlung des erhaltenen Produktes eine lagerstabile Preßmasse ergibt. Der Bindemittelanteil soll dabei 20 - 40 Gewichtsprozent der Preßmasse, vorzugsweise 30 - 35 %, betragen, dabei soll der Anteil des Phenolnovolak/Hexa-Gemisches 5 - 25 % des Gesamtharzanteiles, vorzugsweise 15 - 20 % betragen. Als Füllstoffe kommen temperaturbeständige anorganische Substanzen wie Glasfaser, Kieselsäure, Asbest, Glimmer, Graphit, Aluminiumoxid oder Metallpulver in Betracht. Das für die Kombination geeignete Phenolharz läßt sich leicht nach dem thermoanalytischen Verfahren nach der Härtungscharakteristik des vorgelegten Phenylmethylsiloxan-Vernetzerkatalysator-Gemisches ermitteln. Diese Abstimmung ist jedoch für die Herstellung des Mischpolymerisates nach

nach dem angemeldeten Verfahren zur Herstellung einer Silikonpreßmasse mit verbesserten mechanischen und thermischen Eigenschaften wesentliche Voraussetzung.

Beispiel:

=====

85 Gramm eines Phenylmethyldisiloxans in Xylol/Butanol (2 : 1) werden mit 15 g Phenolnovolak/Hexa-Gemisch in Äthanol/Aceton gemischt, nach kurzem Rühren wird eine klare Lösung erhalten, in die 5 g Vernetzer, 160 g Asbestfaser 7 M, 60 g Talkum und 5 g Zinkstearat eingerührt werden. 2 Stunden Trocknung der erhaltenen Masse bei 70°C im Umlufttrockenschrank ergibt harte mahlbare Brocken, die nach Vermahlen eine gut rieselfähige staubfreie Preßmasse ergeben, die schon bei niedrigen Preßdrücken verarbeitet werden kann und eine Härtezeit von 60 - 80 Sekunden pro mm Wandstärke des Preßlings bei einer Preßformtemperatur von 175°C hat. Eine Nachtemperung des Preßlings bei 300°C über 4 Stunden ergibt folgende mechanische Werte:

Schlagzähigkeit	2,75 cm kp/cm^2
Spez. Gewicht	1,80 g/cm ³
Brinell Härte	1350 - 1450 kp/cm^2
Martenstemperatur	340°C
Lin. Wärmeausdehnungskoeffizient 20 - 340°C	$36 \times 10^{-6} \text{ m}/\text{m}^\circ\text{C}$
Schwund beim Pressen	ca. 1 %

Kurzzeitig werden von einer Masse der beschriebenen Zusammensetzung Temperaturen von 500°C ohne Änderung der Eigenschaften vertragen.

109835/1265

BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung von lagerfähigen, hochtemperaturbeständigen Preßmassen aus Phenylmethylsiloxanen mit besonderen mechanischen Eigenschaften dadurch gekennzeichnet, daß als Komplementärharz ein Phenolnovolak/Hexamethylentetramin-Gemisch in gelöster Form verwendet wird, daß als Lösungsmittel für die Phenolharzkomponente ein Alkohol/Keton-und/oder Toluol-Gemisch verwendet wird, daß der Anteil der Phenolharzkomponente 5 - 25% des gesamten Bindemittelanteiles, vorzugsweise 15 - 20 % beträgt, daß eine Abstimmung des Härungsverlaufes der beiden Harzkomponenten zur Erzielung eines Mischpolymerisates mit optimalen Eigenschaften wesentlich ist, daß die Vorkondensation der beiden Harzkomponenten bei Temperaturen von 60 - 80°C durch das Verdampfen der Lösungsmittel gesteuert wird.

